

15. Van den Hoop M.A.G.T., Van Leeuwen H.P. Stripping voltammetry of heavy-metal-(bio) polyelectrolyte complexes: Part 1. Influence of supporting electrolyte // *Anal. Chim. Acta.* — 1993. — V. 273. — № 1. — P. 275–287.
16. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications.* — N.Y.: Wiley, 1980. — 298 p.
17. Cruz-Vásquez B.H., Díaz-Cruz J.M., Arino C., Esteban M., Tauler R. Study of Cd²⁺ complexation by the glutathione fragments Cys-Gly (CG) and g-Glu-Cys (g-EC) by differential pulse polarography // *Analyst.* — 2002. — V. 127. — № 3. — P. 401–406.
18. Heyrovsky M., Mader P., Vesela V., Fedurco M. The reactions of cystine at mercury electrodes // *J. Electroanal. Chem.* — 1994. — V. 369. — № 1–2. — P. 53–70.

Поступила 25.12.2010 г.

УДК 543.552

ФОНОВЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА В ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

Д.О. Перевезенцева, Н.Н. Чернышова

Томский политехнический университет
E-mail: dop@anchem.chtd.tpu.ru

Предложена схема установления причинно-следственных связей между состоянием раствора после воздействия электрического тока в анодной камере мембранного электролизера и параметрами аналитического сигнала потенциалоопределяющего элемента, его характеристическими зависимостями в вольтамперометрии, а также состоянием раствора после воздействия электрического тока в анодной камере мембранного электролизера. Показано уменьшение мешающего влияния поверхностно-активного вещества цетил пиридиний хлорида после его добавления в раствор фонового электролита после воздействия электрического тока. Предложен новый способ проведения вольтамперометрического анализа водных проб, основанный на использовании раствора фонового электролита после воздействия электрического тока.

Ключевые слова:

Электрический ток, фоновый электролит, вольтамперометрия, способы анализа.

Key words:

Direct current, supporting electrolyte, voltammetry, methods of analysis.

В последнее время для ускорения анализа и улучшения метрологических характеристик вольтамперометрических методик определения применяют наложение физических воздействий на водные пробы в процессе пробоподготовки, непосредственно на пробу в электрохимической ячейке в режиме «*in situ*» или на индикаторный электрод [1, 2]. Наложение физических воздействий в анализе, таких как магнитное, ультразвуковое поле, поле высокой частоты, микроволновое, лазерное, ультрафиолетовое облучение, сочетание ультразвукового поля с ультрафиолетовым облучением, электрического тока и т. п. позволяет управлять физико-химическими процессами, формирующими аналитический сигнал потенциалоопределяющего элемента в вольтамперометрии (ВА).

Анализ литературных данных, показал, что влияние физических воздействий на параметры аналитических сигналов (высота и потенциал пика) в отсутствии поверхностно-активного вещества (ПАВ) в ВА неоднозначно. Отмечается как возрастание высоты аналитических сигналов в ВА, так и их уменьшение, потенциалы пиков смешаются как в положительную, так и отрицательную область значений потенциалов [4–13]. Изменения параметров аналитических сигналов зависят как от природы электрохимически активного иона эл-

емента, так и параметров налагаемых физических воздействий различной природы. Причины наблюдаемых эффектов рассматриваются авторами с точки зрения физико-химических изменений в растворах [3, 4, 7], двойном электрическом слое [3, 4] от которых зависят параметры аналитических сигналов в ВА, а, следовательно, положительные аналитические эффекты в вольтамперометрическом анализе.

В данной работе представляло интерес изучение, предложенного и опробованного в [2], способа воздействия электрического тока (ВЭТ) на водные пробы, содержащие токсичные элементы и ПАВ в анодной камере проточного мембранного электролизера. Использование ВЭТ на водные пробы в анодной камере мембранного электролизера уменьшает ингибирующее действие ПАВ на аналитические сигналы Cd, Cu, Pb в ВА [2], следовательно, позволяет управлять скоростью электродных процессов в ВА. Однако причины положительных аналитических эффектов к настоящему времени не достаточно изучены. Ранее этими же авторами было показано, что в модельных растворах, содержащих ПАВ после ВЭТ, деструкции ПАВ не происходит, следовательно, причины положительных аналитических эффектов, как полагают авторы, связаны с изменением со-

стояния водной пробы после ВЭТ, например, изменением состава раствора, изменением адсорбционной способности ПАВ.

Проведенный нами системный анализ совокупности литературных данных по влиянию физических воздействий разной природы на параметры аналитических сигналов потенциалоопределяющих элементов и физические свойства растворов привел к пониманию того, что аналитические эффекты могут формироваться в растворителе (воде) или фоновом электролите. В связи с этим, изучение влияния физических воздействий на параметры аналитических сигналов в ВА и установление связи параметров аналитических сигналов в ВА с изменениями свойств растворов представляет несомненный интерес, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Цель данной работы – предложить схему установления причинно-следственной связи между состоянием раствора фоновых электролитов после ВЭТ в анодной камере мембранного электролизера и параметрами аналитического сигнала потенциал определяющего элемента, его характеристическими зависимостями в ВА, а также состоянием раствора после ВЭТ в анодной камере мембранного электролизера и установить принципиальную возможность использования фоновых электролитов после ВЭТ для вольтамперометрического анализа.

Материалы и методы исследования

В работе использовали реактивы марки «о.с.ч.», а также государственные стандартные образцы кадмия (7472–90) и меди (8205–2002).

Раствор электролита обрабатывали переменным асимметричным синусоидальным током частотой 50 Гц в анодной камере мембранного электролизера проточного типа специальной конструкции, описанной в [11], при скорости потока 1,5...1,6 мл/мин и температуре 25 °С. Вольтамперограммы регистрировали на полярографе ПУ-1 и компьютеризированном вольтамперометрическом анализаторе ТА-4 производства ООО НПП «Томьаналит» в трехэлектродной ячейке. В качестве индикаторного электрода использовали ртутно-пленочный электрод (РПЭ), электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод, вспомогательным – стекло-графитовый электрод. Ртутную пленку наносили на серебряную подложку индикаторного электрода путем электролиза. Деаэрирование с целью удаления кислорода и перемешивание раствора на стадии накопления элементов осуществляли очищенным азотом. Аналитический сигнал меди регистрировали методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА) при следующих условиях: потенциал накопления $E_{\text{н}} = -1,5$ В, время накопления $\tau_{\text{н}} = 120$ с, фоновый электролит 0,05 М КСl, рН 2; развертка потенциала E от $-1,2$ до $+0,05$ В. Сигнал кадмия регистрировали методом катодной ВА в дифференциальном режиме при следующих условиях: развертка потенциала E от 0,0 до $-1,2$ В, амплитуда 10 мВ, фоновый электролит 0,1 М КСl,

рН 2. Вольтамперограммы Cd(II) и Cu(II) регистрировали при скорости развертки потенциала $w = 50$ мВ/с.

Методически эксперимент проводили следующим образом. Фоновый электролит обрабатывали синусоидальным асимметричным током выбранной величины, чтобы получить раствор с рН 2 в анодной камере проточного мембранного электролизера. Первую порцию раствора (10 мл) после ВЭТ, набранную из анодной камеры электролизера, отбрасывали. Для сравнения вольтамперометрических сигналов до и после ВЭТ готовили модельный раствор КСl соответствующей концентрации, подкисленный НСl до рН 2. Порцию раствора до ВЭТ продували в течение 5 мин азотом для удаления кислорода. Далее регистрировали вольтамперограмму фоновых электролитов (кривую остаточного тока). Затем в этот раствор добавляли определенное количество соответствующего элемента и регистрировали его вольтамперометрический сигнал. Далее в этот раствор добавляли определенное количество ПАВ – цетил пиридиний хлорида (ЦПСl). Каждую вольтамперограмму регистрировали 4 раза. Затем регистрировали по той же самой методике вольтамперометрические сигналы раствора фоновых электролитов после ВЭТ и этого же раствора с добавкой Cd(II) или Cu(II) и далее с добавкой ПАВ.

Обсуждение результатов

Известно, что параметры аналитических сигналов элементов в ВА определяются свойствами индикаторного электрода (материалом, активной площадью поверхности), составом и свойствами раствора фоновых электролитов. Механизм, характер лимитирующей стадии, кинетические и физико-химические закономерности процессов электроокисления и электровосстановления элементов зависят от ряда факторов: рН среды, материала электрода, состава и свойств электролита, природы растворителя, присутствия посторонних частиц в растворе и т. д. [12].

Действительно согласно литературным данным, в водной пробе после ВЭТ изменяются за счет электролиза следующие свойства: рН среды [13–20], окислительно-восстановительный потенциал платинового электрода в воде [14, 15, 17, 19], электропроводность [13, 17, 19], вязкость [19, 20], поверхностное натяжение [16].

Мы предполагаем, что изменения параметров аналитических сигналов элементов в растворах после ВЭТ, а, следовательно, изменения физико-химических процессов, протекающих в растворах и на границе раздела электрод/электролит, связаны с изменениями механических, электрических, поверхностных свойств растворов, например, такими как поверхностное натяжение, смачивающая способность, плотность, электрическая проводимость, и структурными изменениями в них.

Для выявления взаимосвязи свойств раствора после ВЭТ и изменением параметров аналитиче-

Электролизер		
1 Матрица (KCl)	Состав: активные частицы (Ох, Red)	<i>a</i>
	Структура: H ₂ O-KCl	<i>б</i>
	Свойства: pH, ОВП, η , d , σ , $\pm u$, n , μ , ε , $\operatorname{tg} \delta$, T_3 , T_k , $T_{\text{исп}}$, УФС	<i>в</i>
Анализатор		
2 Электрод (Эд) Электролит (Эт)	Структура Эд/Эт: адсорбция Cl ⁻ , H ₂ O, ориентация H ₂ O-Эд	<i>б</i>
	Свойства: $C_{\text{дэс}}$, δ , $\sigma_{\text{эд/эт}}$, смачиваемость ПВ Эд, ПНЗ, S_0 , $E_{\text{равн}}$, заряд Эд, дифференциально-емкостная кривая, линия остаточного тока	<i>в</i>
3 Электрод Электролит Me ^{z+}	Структура Эд/Эт: адсорбция Me ²⁺ -Cl ⁻ -H ₂ O, 2 <i>б</i>	<i>б</i>
	Свойства: 2 <i>в</i> , накопление – k_s , k_e , α , n_e ; растворение – k_s , k_a , E_p , β , n_a , $b_{1/2}$, $I_p=f_1(\tau_3)$, $I_p=f_2(E_3)$, $I_p=f_3(c_{\text{Me}^{z+}})$	<i>в</i>
4 Электрод Электролит ПАВ	Состав: [ПАВ] ^s	<i>a</i>
	Структура Эд/Эт: 2 <i>б</i> , адсорбция Cl ⁻ , H ₂ O, ПАВ, ориентация ПАВ-Эд	<i>б</i>
	Свойства: 2 <i>в</i>	<i>в</i>
5 Электрод Электролит, Me ^{z+} , ПАВ	Состав: [Me(ПАВ) _i] ^{z+}	<i>a</i>
	Структура Эд/Эт: 2 <i>б</i> , 4 <i>б</i>	<i>б</i>
	Свойства: 3 <i>в</i> , 4 <i>в</i> , $I_p=f_4(c_{\text{ПАВ}})$, $E_s=f_5(c_{\text{ПАВ}})$	<i>в</i>

Рис. 1. Набор параметров, характеризующий возможные изменения в системе фоновый электролит KCl после ВЭТ в анодной камере мембранного электролизера – индикаторный РПЭ. Анализатор – электрохимическая ячейка в вольтамперометрическом методе: *a*) состав; *б*) структура; *в*) свойства

ских сигналов элементов в отсутствии ПАВ в системе индикаторный электрод – водная проба после ВЭТ нами предложена схема установления этих связей между характеристическими свойствами элемента в ВА и состоянием раствора после ВЭТ в анодной камере мембранного электролизера, рис. 1. К характеристическим свойствам мы относим потенциал пика E_p , его высоту I_p , ширину $b_{1/2}$ и ее кинетическую $b_{1/2\text{кин}}$ и диффузионную $b_{1/2\text{диф}}$ составляющие, зависимости аналитического сигнала элемента от скорости изменения потенциала $I_p=f(w)$ и от их концентрации $I_p=f(c_{\text{Me}})$.

На рис. 1 в мембранном электролизёре обработке подвергается фоновый электролит (1). В анализаторе – электрохимической ячейке выделены 4 подсистемы: [электрод – электролит] (2); [электрод – электролит – ионы металла] (3), [электрод – электролит – ПАВ] (4); [электрод – электролит – ионы металла – ПАВ] (5). Этот алгоритм позволяет выявить, на какую составляющую состояния электролита в электролизере – его состав, структуру, свойства, воздействует электрический ток и поле электродов, и как это воздействие отразится на составе, структуре и свойствах любой из контролируемых подсистем в анализаторе, следовательно, и на параметрах аналитического сигнала элемента.

Для анализатора – электрохимической ячейки, соединенной с ПУ-1 или компьютеризированного вольтамперометрического анализатора ТА-4, указаны новые структуры и свойства, возникающие при проведении вольтамперометрических измерений, рис. 1. Сокращения: η – вязкость раствора; d – плотность раствора; σ – поверхностное натяжение раствора; $\pm u$ – числа переноса; n – коэффициент преломления; ε – диэлектрическая проницаемость раствора; μ – магнитный момент; $\operatorname{tg} \delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь; T_3 – температура замерзания; T_k – температура кристаллизации; $T_{\text{исп}}$ – температура испарения; D_0^{Me} , $D_0^{\text{ПАВ}}$ – коэффициенты диффузии металла и ПАВ; Z^+ – заряд иона металла; $T_{\text{кр}}$ – критическая температура мицеллообразования; $c_{\text{ккм}}$ – критическая концентрация мицеллообразования; ПВ Эд – поверхность электрода; δ – толщина диффузионного слоя; S_0 – площадь свободной поверхности; $E_{\text{равн}}$ – равновесный потенциал электрода; q – заряд электрода; k_s – константа скорости электрохимической реакции; α – коэффициент переноса процесса разряда; k_e – константа электролиза; β – коэффициент переноса процесса ионизации; k_a – константа анодного тока; $b_{1/2}$ – полуширина пика; $b_{1/2\text{кин}}$ – полуширина пика кинетическая; $b_{1/2\text{диф}}$ – полуширина пика диффу-

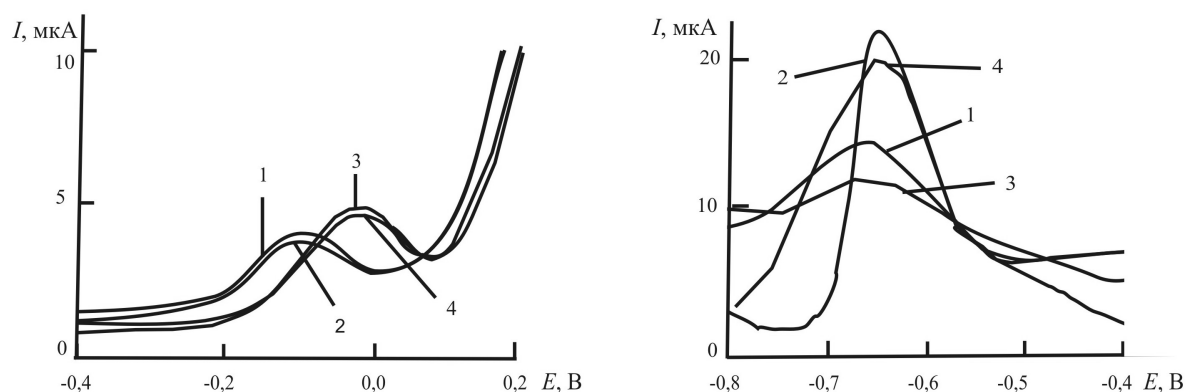


Рис. 2. Вольтамперограммы: а) Cu(II) в ИВА и б) Cd(II) в КВА в растворах 0,05 моль/л KCl , pH 2 до (1) и после (3) ВЭТ; в присутствии ЦПС до (2) и после (4) ВЭТ раствора KCl ($i=14,7 \text{ А/м}^2$). Условия: РПЭ ($s=0,3 \text{ см}^2$); $w=50 \text{ мВ/с}$; (а) $E_s=-1,3 \text{ В}$; $\tau_s=60 \text{ с}$; $C_{\text{Cu}^{2+}}=2,0 \cdot 10^{-6} \text{ г/мл}$; $C_{\text{ЦПС}}=3,6 \cdot 10^{-7} \text{ г/мл}$; (б) $C_{\text{Cd}^{2+}}=1 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл}$; $C_{\text{ЦПС}}=3,6 \cdot 10^{-5} \text{ г/мл}$ $E, \text{ В}$

зионная; t_s — время накопления; E_s — потенциал накопления.

Действительно, наши исследования показали (рис. 2, а), что высота аналитического сигнала меди в растворе фонового электролита KCl после ВЭТ (3) увеличивается по сравнению с высотой аналитического сигнала меди в растворе KCl до (1) ВЭТ. Высота аналитического сигнала меди в присутствии ЦПС (4) в растворе KCl после ВЭТ увеличивается по сравнению с высотой аналитического сигнала меди в присутствии ЦПС (2) в растворе KCl до ВЭТ. Потенциалы аналитических сигналов меди (кривые 3, 4) в растворе KCl после ВЭТ и в присутствии ЦПС смещаются в область положительных значений потенциалов на 75 мВ. Следовательно, в растворе фонового электролита KCl после ВЭТ уменьшается ингибирующее действие ПАВ на аналитический сигнал Cu(II) , аналогично, как и после ВЭТ на водную пробу в анодной камере мембранного электролизера в [3]. Как видно из рис. 2, б, аналитический сигнал Cd(II) в присутствии ЦПС уменьшается в растворе KCl после ВЭТ, по сравнению с аналитическим сигналом Cd(II) до ВЭТ (2). Следовательно, происходят изменения в подсистеме [электрод — электролит — ионы металла — ПАВ] после ВЭТ фонового электролита. Таким образом, нами показано, что, как и в других обзореваемых работах, эффект от ВЭТ зависит от природы исследуемой частицы.

Полученные результаты позволяют предложить новый способ проведения вольтамперометрического анализа водных проб в случае положительных аналитических эффектов. Способ заключается

в следующем. Фоновый электролит подвергается ВЭТ в анодной камере проточного электролизера. Необходимый объем (10 мл) обработанного электролита не позднее, чем через 10 мин, после обработки помещается в электрохимическую ячейку. Далее проводится анализ пробы путем добавления ее к отобранному объему фонового электролита после ВЭТ по стандартной методике. Данный способ, в отличие от предложенного в [2], позволяет проводить анализ проб малого объема.

Выводы

1. Предложена схема установления причинно-следственной связи между состоянием раствора фонового электролита после воздействия электрического тока в анодной камере мембранного электролизера и параметрами аналитического сигнала потенциал определяющего элемента, его характеристическими зависимостями в вольтамперометрии, а также состоянием раствора после воздействия тока в анодной камере мембранного электролизера.
2. На примере модельной системы ионы меди — цетил пиридиний хлорид показано, что формирование положительных аналитических эффектов происходит в растворе фонового электролита после воздействия электрического тока, что может быть связано с изменением состава и структуры фонового электролита.
3. Предложен способ проведения вольтамперометрического анализа водных проб малого объема, основанный на использовании раствора фонового электролита после воздействия тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слепченко Г.Б., Захарова Э.А., Дерябина В.И. Пробоподготовка пищевых и биологических объектов при вольтамперометрическом определении неорганических примесей (обзор) // Заводская лаборатория. — 2004. — Т. 79. — № 7. — С. 3–17.
2. Свинцова Л.Д., Чернышова Н.Н. Расширение возможностей применения метода инверсионной вольтамперометрии в анализе объектов окружающей среды с электрохимической пробоподготовкой // Заводская лаборатория. — 2001. — Т. 67. — № 11. — С. 11–15.
3. Железцов А.В. Магнитополярография. Сообщ. 2. Полярографическое исследование поведения ионов в переменном магнитном поле // Журнал аналитической химии. — 1973. — Т. 28. — № 7. — С. 1403–1405.
4. Железцов А.В. Магнитополярография. Сообщ. 3. Исследование влияния магнитного поля на токи в осциллографии // Журнал аналитической химии. — 1976. — Т. 31. — № 4. — С. 629–635.
5. Clark E.A., Fritsch I. Anodic stripping voltammetry enhancement by redox magnetohydrodynamics // Anal. Chem. — 2004. — V. 76. — № 8. — P. 2415–2418.
6. Рувинский О.Е., Выскупова Н.К. Влияние ультразвука на электровосстановление ионов никеля (II) и кобальта (II), катализируемое лигандами // Электрохимия. — 1986. — Т. 22. — № 1. — С. 130.
7. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Полярографическое исследование воздействия ультразвука на раствор поваренной соли // Украинский химический журнал. — 1993. — Т. 59. — № 3. — С. 280–285.
8. Каплин А.А., Брамин В.А., Стась И.Е. Расширение аналитических возможностей электрохимических методов при воздействии физических полей на систему электрод — раствор // Журнал аналитической химии. — 1988. — Т. 43. — № 7. — С. 1157–1165.
9. Стась И.Е., Шипунов Б.П., Ивонина Т.С. Выявление нетермической составляющей влияния высокочастотного электромагнитного поля на скорость электродных процессов // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2003. — Т. 46. — № 5. — С. 125–130.
10. Чернышова Н.Н., Перевезенцева Д.О., Карбаинов Ю.А., Свинцова Л.Д. Вольтамперометрический сигнал как тест на электрохимическую активацию растворов // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2005. — Т. 48. — № 9. — С. 120–124.
11. Чернышова Н.Н., Свинцова Л.Д. Электрохимическая активация водных сред как основа пробоподготовки в инверсионно вольтамперометрическом анализе объектов окружающей среды // Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии: Матер. симп. — Томск, 2000. — С. 193–205.
12. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. — М.: Мир, 1980. — 278 с.
13. Бахир В.М. Электрохимическая активация: Очистка воды и получение полезных растворов. — М.: ВНИИМТ, 2001. — 176 с.
14. Шульгин Л.П. Изменение водородного показателя растворов при прохождении электрического тока // Журнал физической химии. — 1978. — Т. 52. — № 6. — С. 1416–1419.
15. Чернышова Н.Н., Чернова Е.Б. Генерация активных сред на основе электромагнитных процессов для целей анализа // Журнал аналитической химии. — 1992. — Т. 47. — № 8. — С. 1472–1477.
16. Вяселева Г.Я., Гвоздева-Карелина А.Э., Барабанов В.П. К вопросу о влиянии электролиза на поверхностное натяжение и физико-химические свойства водных солевых растворов // Электрохимия. — 1988. — Т. 24. — № 6. — С. 813–815.
17. Плакатина О.С., Борбат В.Ф., Мухин В.А. Потенциометрическая и кондуктометрическая индикация эффекта электрохимической активации воды // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 1993. — Т. 36. — № 6. — С. 44–47.
18. Плакатина О.С., Борбат В.Ф., Мухин В.А. Коэффициент активности как показатель состояния электрохимически активированной воды // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 1997. — Т. 40. — № 6. — С. 32–34.
19. Бондаренко Н.Ф., Гак Е.З., Шапкин М.П. Некоторые особенности свойств водных растворов при обработке их методом электрохимической активации // Электронная обработка материалов. — 2001. — № 6. — С. 50–60.
20. Куташова Е.А. Физико-химические свойства электрохимически активированных сульфатсодержащих растворов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Томск, 2005. — 19 с.
21. Шульгин Л.П. Изменение вязкости растворов электролитов при прохождении электрического тока // Журнал физической химии. — 1978. — Т. 52. — № 10. — С. 2585–2588.

Поступила 15.07.2010 г.